

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

Jelena Piškorić

**VARIOGRAFSKA ANALIZA PROSTORNE
RASPODJELE ARSENA U DUGOPOLJU**

DIPLOMSKI RAD

VARAŽDIN, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

**VARIOGRAFSKA ANALIZA PROSTORNE
RASPODJELE ARSENA U DUGOPOLJU**

DIPLOMSKI RAD

KANDIDAT:

Jelena Piškorić, univ.bacc.ing.geoing.

MENTOR:

Doc.dr.sc. Ivan Kovač

KOMENTOR:

Prof.dr.sc. Sanja Kapelj

NEPOSREDNI

VODITELJ:

Dr.sc. Željka Fiket

VARAŽDIN, 2018.

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je diplomski rad pod naslovom

VARIOGRAFSKA ANALIZA PROSTORNE RASPODJELE ARSENA U DUGOPOLJU

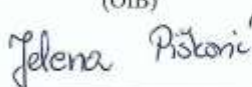
rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenom i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **doc.dr.sc Ivana Kovača**, komentora **prof.dr.sc. Sanje Kapelj** i neposrednog voditelj **dr.sc. Željke Fiket**.

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj drugoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 05.09.2018.

JELENA PIŠKORIĆ
(Ime i prezime)

99194615067
(OIB)



(Vlastoručni potpis)

Sažetak

Autor rada: Jelena Piškorić, univ. bacc. ing. geoling.

Naslov rada: Variografska analiza prostorne raspodjele arsena u Dugopolju

Područje Dugopolja je izrazito krško područje smješteno podno sjevernih padina Mosora. Zbog svoje hidrogeologije, krško područje je izrazito heterogeno i osjetljivo na bilo kakav tip onečišćenja. Na temelju prethodno izmjerenih koncentracija arsena u tlu na 53 lokacije na području Dugopolja provedena je variografska analiza prostorne raspodjele arsena. Koncentracije arsena u tlu se kreću unutar očekivanih raspona i niže su od maksimalnih dopuštenih koncentracija (MDK) propisanih Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima. Na temelju dobivenih mapa prostorne raspodjele arsena određena su područja s povećanim koncentracijama. Uočena povećanja razine arsena su na sjevernom i istočnom istraživanom području. Bitno je održavati dobro stanje kakvoće tla na području Dugopolja zbog blizine vrlo velikog krškog izvora Jadro, koji opskrbljuje pitkom vodom veliko područje i praktički nema alternative za njega ukoliko se on onečisti.

Ključne riječi: Arsen, variografska analiza, Dugopolje, tlo, krš.

Sadržaj

1. UVOD	1
1.1. Arsen	2
2. ZNAČAJKE ŠIREG PROMATRANOG PODRUČJA (Splitsko-dalmatinske županije).....	4
2.1. Geografske značajke	4
2.2. Klimatske značajke	5
2.3. Osnovne geološke karakteristike te obilježja tla, vegetacije i faune	5
3. GEOGRAFSKE, GEOLOŠKE, HIDROGEOLOŠKE, PEDOLOŠKE I KLIMATSKE ZNAČAJKE PODRUČJA OPĆINE DUGOPOLJE.....	7
3.1. Geografske i reljefne značajke područja.....	7
3.2. Klimatske značajke	8
3.3. Geološka građa terena.....	9
3.4. Hidrogeološke značajke terena	10
3.5. Hidrografske značajke terena.....	11
3.6. Pedološke značajke	12
3.7. Prostorne razvojne i resursne značajke	13
4. METODA PROCJENE PRIRODNE RANJIVOSTI KRŠKIH VODONOSNIKA ...	15
4.1. Karta ranjivosti	16
4.1.1. COP metoda.....	16
4.1.2. SINTACS metoda	16
4.1.3. PI metoda	17
4.1.4. EPIK metoda.....	17
5. GEOSTATISTIKA	19
5.1. Povijest geostatistike.....	20
5.2. Variografija.....	21
5.2.1. Eksperimentalni variogram.....	21

5.2.2. Teorijski variogram.....	22
5.2.3. Uklapanje teorijskih variograma u eksperimentalni	24
6. MATERIJALI I METODE.....	26
6.1. Arsen u tlu na području Dugopolja.....	26
6.2. Variografska analiza arsena u Dugopolju	29
7. REZULTATI	30
8. RASPRAVA	37
9. ZAKLJUČAK.....	39
10. POPIS LITERATURE.....	40
11. POPIS SLIKA.....	43
12. POPIS TABLICA	44
13. POPIS I OBJAŠNJENJE KRATICA	45

1. UVOD

Područje općine Dugopolje, zbog svog smještaja u zoni sanitarne zaštite izvorišta rijeka Jadro i Žrnovnica, ima izrazito važnu ulogu u zaštiti navedenih izvora. Naime, cijelo područje gradova Solina, Splita, Kaštela i Trogira, te općina Klis, Seget i Podstrana vodom se opskrbljuje s krškog izvorišta rijeke Jadra. Zbog svoje kompleksne hidrogeologije, ovo krško područje je izrazito heterogeno i osjetljivo na bilo kakav tip onečišćenja.

Složena cirkulacija vode u krškom podzemlju i nastajanje krških vodonosnika sa specifičnom dinamikom podzemne vode posljedica su procesa okršavanja kojim se razvija kavernska i pukotinska poroznost koja između ostalog omogućuje i infiltraciju oborinskih voda u krško podzemlje [1]. Rezultat tog procesa je nastajanje različitih krških oblika i pojava na površini terena i u podzemlju. Za razvoj krša nužna su tri preduvjeta. Prvi preduvjet je postojanje stijena podložnih kemijskoj razgradnji pod utjecajem vode. Drugi preduvjet je tektonska oštećenost stijenske mase odnosno postojanje pukotina i prslina u koje može prodrijeti voda. Treći preduvjet su klimatski uvjeti s relativno velikom količinom oborina.

U posljednje vrijeme primijećen je trend pogoršanja kakvoće vode izvora Jadra i Žrnovnice, te prijeti opasnost od onečišćenja tla i podzemnih voda. Mnogobrojni čimbenici kao što su pedogenetski procesi, mineralni sastav ishodišnog materijala te odnos tvari s vodom, vjetrom i ledom određuju količinu metala u tlu. Osim prirodnih procesa, na koncentraciju metala u tlu mogu utjecati i brojni antropogeni čimbenici. Metali u tlu su najčešće vezani za najfiniju frakciju sastavljenu prvenstveno od minerala glina. Potrebno je napomenuti da svi kemijski oblici nekog metala nemaju jednak utjecaj na okoliš te se ukupna koncentracija ne može se koristiti kao kriterij procjene mogućih negativnih učinaka pojedinog metala.

1.1. Arsen

Arsen je halkofilni metaloid koji se često primjenjuje u industriji, medicini i poljoprivredi. U poljoprivredi arsen nalazimo u sastavu raznih insekticida, fungicida, algicida, sredstava za zaštitu drveta, itd. Slijedom navedenog, arsen u tlu i vodi može potjecati iz prirodnih i antropogenih izvora te zbog svoje fito- i biotoksičnosti i kancerogenosti može predstavljati opasnost za ljude i okoliš. Arsen se u prirodi nalazi u različitim valentnim stanjima +5, +3, +1, 0 i -3. Najzastupljenije forme arsena u vodi su arsenati $H_nAsO_4^{3-n}$ s valencijom +5 i arseniti $H_nAsO_3^{2-n}$ s valencijom +3. Otopljene arsenove forme se mogu adsorbirati na feri-hidrokside ($Fe(OH_3)$) pri čemu se arsenatni ion (+5) puno lakše adsorbira od arsenitnog iona (+3) [2].

Uz navedeno, arsen se ubraja u kategoriju najjačih sistemskih otrova, osobito njegovi anorganski spojevi. Nagomilava se u ljudskom organizmu (slezeni, bubrezima, jetri i koži) te dulja izloženost povišenim koncentracijama arsena može biti pogubna. Iako je arsen svrstan u toksične elemente, nova saznanja navješćuju da arsen pri niskim koncentracijama stimulira rad imunološkog sustava.

U prirodi se arsen može naći u oko 245 raznih minerala kao što su sulfidi, sulfosoli, arsenidi, oksidi, arseniti te arsenati. Češći su anorganski oblici arsena od organskih. Prirodno povišene koncentracije arsena vezane su za sedimentne stijene vulkanskog porijekla, geotermalne sustave i rudnike zlata i urana. Prosječan sadržaj arsena u tlu koje nije zagađeno iznosi oko 5 mg/kg [2].

U današnje vrijeme milijuni ljudi troše vodu za piće u kojoj se arsen nalazi u povišenim koncentracijama. Uporabom ovakve vode za piće dolazi do unosa arsena u organizam koji se manifestira povećanom koncentracijom arsena u krvi, kosi, noktima, inaktivacijom različitih enzima te pojavom keratoza i raka pluća [3]. Za uklanjanje arsena iz vode za piće primjenjuje se nekoliko metoda: koagulacija arsena sa željezovim i aluminijevim solima, membranski procesi (nanofiltracija i reverzna osmoza), adsorpcija na aktivnom ugljenu, ionska izmjena i dr. [4]. U nastavku su opisane najčešće metode određivanja arsena: spektrometrijska sa srebrovim dietiltiokarbonatom i atomska apsorpcijskog spektrometrija s borhidrom.

Jedna od često korištenih metoda za određivanje arsena u vodi za piće je spektrometrijska metoda sa srebrovim dietilditiokarbamatom i borhidridom; pri čemu se arsenit koji ima trovalentni arsen reducira otopinom borhidrida u arsin AsH_3 u području pH 6. Nastali arsin strujom dušika prelazi iz redukcijske boce u skruher gdje se nalazi staklena vuna impregnirana s otopinom olovnog acetata, a nakon toga u apsorpcijsku cijev koja sadrži srebrov dietilditiokarbamat i morfolin otopljene u kloroformu. Pri tome se razvija crvena boja čiji se intenzitet mjeri na 520 nm. Granica detekcije arsena je $1 \mu\text{g L}^{-1}$ spektrometrijska metoda sa srebrovim dietilditiokarbamatom i elementarnim cinkom; nakon redukcije u arsen(III) te redukcije s nascentnim vodikom u kiseloj otopini nastaje plinoviti arsin koji se apsorbira u otopini srebrovog dietilditiokarbamata u kloroformu ili piridinu. Apsorpcija dobivenog crveno ljubičastog kompleksa mjeri se spektrometrijski na valnoj duljini 540 nm. Metodom je moguće odrediti arsen u koncentraciji od 1-100 $\mu\text{g L}^{-1}$, dok je veće koncentracije moguće odrediti razrjeđenjem uzorka. Sljedeća često korištena metoda analize arsena je atomska apsorpcijska spektrometrijska metoda s borhidridom; nakon oksidacije kiselinom organskih i anorganskih spojeva arsena u arsen(V) izvrši se kvantitativna redukcija As(V) u As(III) pomoću kalijeva jodida ili kositrovog(II) klorida te pomoću cinka i kloridne kiseline u plinoviti arsin. Moguća je i pretvorba arsena u arsin pomoću natrijeva borhidrida u otopini kloridne kiseline. Nastali arsin se odstranjuje iz otopine aeracijom s dušikom vodikov plamen, gdje se određuje apsorpcijom na 193,7 nm [5].

Diplomski rad podijeljen je na sedam velikih poglavlja te mu je zadatak bila variografska analiza koncentracije arsena u tlu na području općine Dugopolje. Cilj rada je uz pomoć variografske analize odrediti prostornu raspodjelu koncentracija arsena u tlu na navedenom području. Svrha rada je na temelju provedenih analiza odrediti mjesta koja su izloženija utjecaju povišenih koncentracija arsena, te na temelju toga odrediti mjere ili postupke koji bi olakšavali njihovo smanjenje. U slučaju eksploatacije podzemne vode koja sadrži povišene koncentracije arsena javlja se direktna opasnost za zdravlje ljudi. Zbog toga je bitno odrediti postupke smanjivanja koncentracije arsena, jer sami procesi remedijacije podzemnih voda su vrlo skupi. Moguće ih je izbjeći pravilnim upravljanjem vodnim resursima.

2. ZNAČAJKE ŠIREG PROMATRANOG PODRUČJA (Splitsko-dalmatinske županije)

2.1. Geografske značajke

Splitsko-dalmatinska županija je geografski smještena na središnjem dijelu jadranske obale. Proteže se od Vrlike na sjeveru do najudaljenijeg hrvatskog otoka Palagruže na jugu, od Marine na zapadu do Vrgorca na istoku. Splitsko-dalmatinska županija graniči: na sjeveru s Republikom Bosnom i Hercegovinom, na istoku s Dubrovačko-neretvanskom županijom, a na jugu se prostire do granice teritorijalnog mora Republike Hrvatske. Županija se dijeli u tri geografske podcjeline: zaobalje, priobalje i otoke. Cjelokupna površina Splitsko-dalmatinske županije iznosi 14.106,40 km². Površina kopnenog dijela s površinom otoka je 4.523,64 km² (8% površine Republike Hrvatske), a površina morskog dijela je 9.576,40 km² (30,8% morske površine RH). Najveći dio površine zauzima zaobalje (59,9%), dok najmanji udio površine otpada na otoke (19%) [5].



Slika 1. Geografski položaj Splitsko-dalmatinske županije i općine Dugopolje [6]

2.2. Klimatske značajke

Županija se nalazi u zoni jadranskog tipa mediteranske klime čije su osnovne osobine suha i vruća ljeta te blage i vlažne zime. Krećući se od otočnog preko obalnog do zaobalnog područja, srednje godišnje temperature opadaju, a povećava se ukupna količina oborina. Klima otočkog područja je topla s obiljem sunca i temperaturama koje rijetko padnu ispod nule, te s malo oborina, za razliku od klime zaobalnog područja gdje temperature tijekom jesenskih i zimskih mjeseci često padaju ispod nule, a prisutna je i veća količina oborina. Klima priobalja je karakterizirana maksimalnim oborinama u hladno doba godine te vrućim, suhim i vedrim ljetom. Temperatura najhladnijeg mjeseca se kreće između -3°C i $+18^{\circ}\text{C}$, dok je srednja temperatura najtoplijeg mjeseca veća od 22°C . Prevladavajući vjetrovi tog područja su bura i jugo. Jadransko more kao prirodni rezervoar relativno tople vode s temperaturom od 10°C do 26°C najvažniji je indikator klimatskih karakteristika na širem području Županije [6].

2.3. Osnovne geološke karakteristike te obilježja tla, vegetacije i faune

Geomorfološki, dominira krševit i vapnenački sastav terena, s brojnim kraškim formama od kojih su najvažnija kraška polja (Cetinsko, Hrvatačko, Sinjsko, Mučkopostinjsko, Konjsko, Dugopoljsko, Dicmansko i Imotsko polje, Rastok i Vrgoračko jezero). Atmosferski i ini utjecaji rezultirali su pojavama abrazije, erozije, denudacije, akumulacije, klizanja, odronjavanja i osipanja. U pogledu rudnih bogatstava, na području Županije iskorištavaju se kamen, cementni lapor, glina, gips, šljunak, pijesak i dolomit. Rezultat raznolikosti krša u reljefnom i klimatskom pogledu, geološko-petrografskoj građi, načinu uslojenosti, čvrstoći i sastavu stijena jest velika pedološka razvrstanost, koja se ogleda u nagloj izmjeni različitih tipova hidromorfni i amorfnih tala na relativno malom prostoru. U pogledu hidrogeologije i vodnih resursa, u zaobalnom dijelu ističu se kraška polja kao slivna područja, iz kojih se voda dalje drenira podzemnim tokovima. Na obali, osim površinskih vodnih tijekova (rijeke Cetina, Jadro i Žrnovnica) postoje veći dotoci podzemnih voda iz kraškog zaobalja (npr. ponornica Vrlike i Matice u Imotskom odnosno Vrgoračkom polju). Na otocima nema

površinskih voda, a i podzemne vode su skromnih količina (tzv. leće), počesto pomiješane sa slanom vodom [6].

Flora i fauna na području Županije bogate su i raznolike, s velikim brojem endemskih, ugroženih i zaštićenih vrsta. Kod flore se razlikuju područja šumske vegetacije, (antropogeni) travnjaci (livade i pašnjaci), vegetacija pukotina stijena, vegetacija točila, obalne pjeskovite i šljunkovite sipine te vegetacija u zoni prskanja mora. Bogata je i podmorska fauna, a posebno ističemo područja morskih cvjetnica. Specifična karakteristika faune Županije predstavlja bogatstvo različitih podzemnih staništa, špilja i jama te podzemnih voda, osobito u području krša, bogatih reliktnim oblicima. Slično je i kod vodenih staništa s reliktom čovječje ribice. Zakonom su zaštićene i velike zvijeri, primjerice vuk, ris i medvjed (planinsko područje). Na području Županije obitavaju i posljednji primjerci npr. eleonorinogsokola i nekih vrsta šišmiša [6].

3. GEOGRAFSKE, GEOLOŠKE, HIDROGEOLOŠKE, PEDOLOŠKE I KLIMATSKE ZNAČAJKE PODRUČJA OPĆINE DUGOPOLJE

3.1. Geografske i reljefne značajke područja

Prostor Općine Dugopolje prvenstveno obilježava vapnenačko krški reljef, kojega karakteriziraju vapnenački grebeni te krške uvale i udoline. Krške udoline čine polja koja su prekrivena plodnim zemljištem koja se obrađuju i koriste za uzgoj. Mosor je najznačajniji planinski greben s najvećim vrhom od 1330 m, najveće polje je Dugopolje s površinom od 160 ha, dok je najveća krška zaravan područja Koprivno – Dugopolje. Uska obrađena dolina karakterizira središte Općine, tzv. Dugopoljsko polje po kojem je i naselje dobilo ime. Područje Dugopolja pruža se u smjeru sjeverozapad – jugoistok te je blago nagnuto prema jugoistoku. S južne strane dolinu zatvara planina Mosor, s istoka polje se penje u golu i kamenitu uzvisini Kotlenice. Sjeverozapadni dio karakterizira zaravan Podi, koja se proteže sve do Koprivna. Naselje Dugopolje se smjestilo na sjevernoj strani istoimenog polja. U naselju koje prvenstveno karakteriziraju industrijske zone, stambene kuće su raštrkane, a između njih dominiraju gajevi hrastova, ostaci nekadašnjih šuma hrasta medunca (*Quercus pubescens*). Područje Općine Dugopolje svojim geografskim položajem uvjetovalo je da se njime pružaju, kroz povijest pa i danas, trase glavnih kopnenih komunikacija. Na području Općine nalazi se gospodarska zona Podi (lokacija predmetnog zahvata) koja je u velikoj mjeri izgrađena te je jedna od najvećih poslovnih zona u Hrvatskoj [7].



Slika 2. Reljefna karta Splitsko-dalmatinske županije [8]

3.2. Klimatske značajke

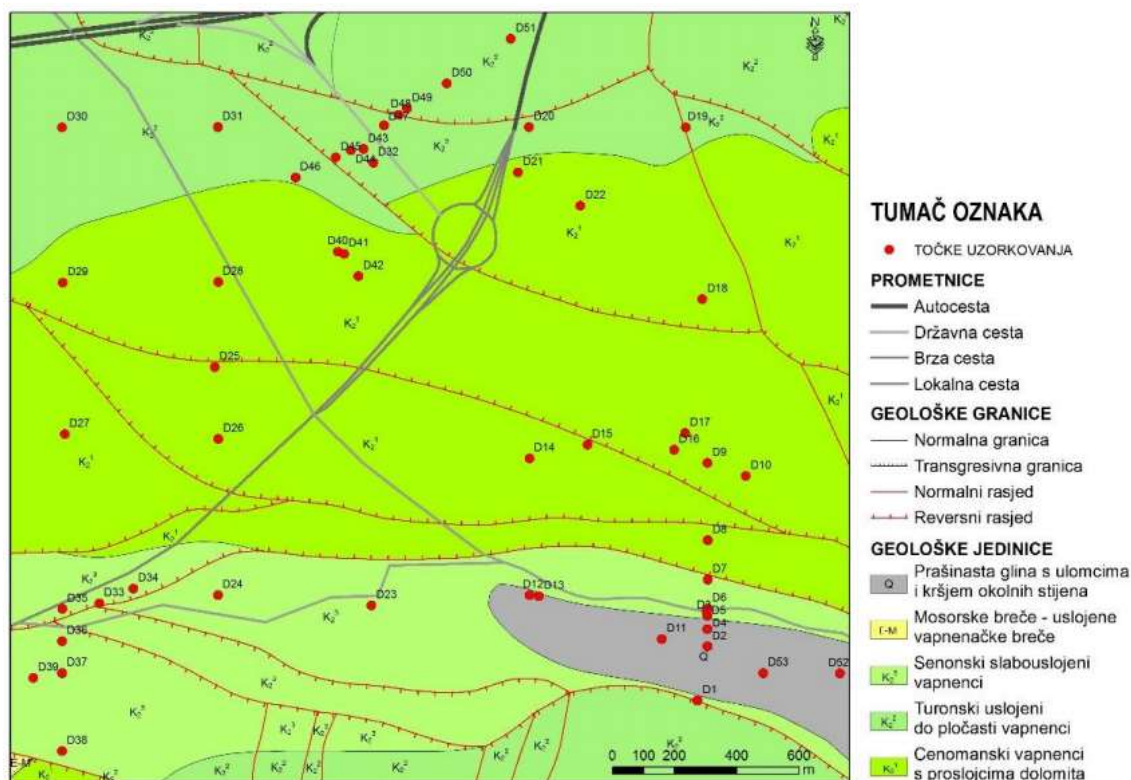
Područje Dugopolja ima izmijenjeni jadranski tip mediteranske klime. To se očituje u srednjim visinama temperature i količini padalina. Temperature su u prosjeku za 3°C niže nego uz obalni dio Županije, naročito u zimskom periodu, a količina padalina je veća nego u priobalju. Kiše padaju uglavnom u zimskom periodu godine, pa tako skoro dvije trećine ukupnih oborina pada u navedenom razdoblju [9].

Za općinu Dugopolje izrazito je malo podataka što se tiče klime područja, iz tog razloga navedeni su podaci koji se odnose na Splitsko – dalmatinsku županiju. Planinske barijere priobalja sprječavaju veći utjecaj mediteranske klime na zagorsko područje. U unutrašnjosti Splitsko-dalmatinske županije na mjestima u kojima mediteranska klima nema utjecaja, ili je on vrlo slab, zbog prirodnih barijera (npr. planina Mosor), javljaju se elementi kontinentalne klime. Od listopada do svibnja u zaobalnom području pojavljuju se temperature ispod 0°C. Od vjetrova prevladavaju bura i juga, čija

učestalost godišnje iznosi 35% do 55%. Jadransko more s temperaturom vode od 10°C do 26°C najvažniji je indikator klimatskih karakteristika na širem području Županije.

3.3. Geološka građa terena

Dugopolje se nalazi sa sjeverne strane Mosora, na izrazito krškom terenu. Gospodarska zona Podi smještena je sa sjeverne strane Dugopoljskog polja te leži na okršenoj vapnenačkoj zaravni. Područje pretežito izgrađuju klastične i karbonatne naslage mezozojske i kenozojske starosti. Većinom kemijski čisti vapnenci imaju mali udio netopivog ostatka. Naslage donjokredne starosti, dolomiti i breče, izgrađuju jugozapadno područje planine Mosor. Gornju kredu nalazimo u gromadastim vapnencima i dolomitima [11].



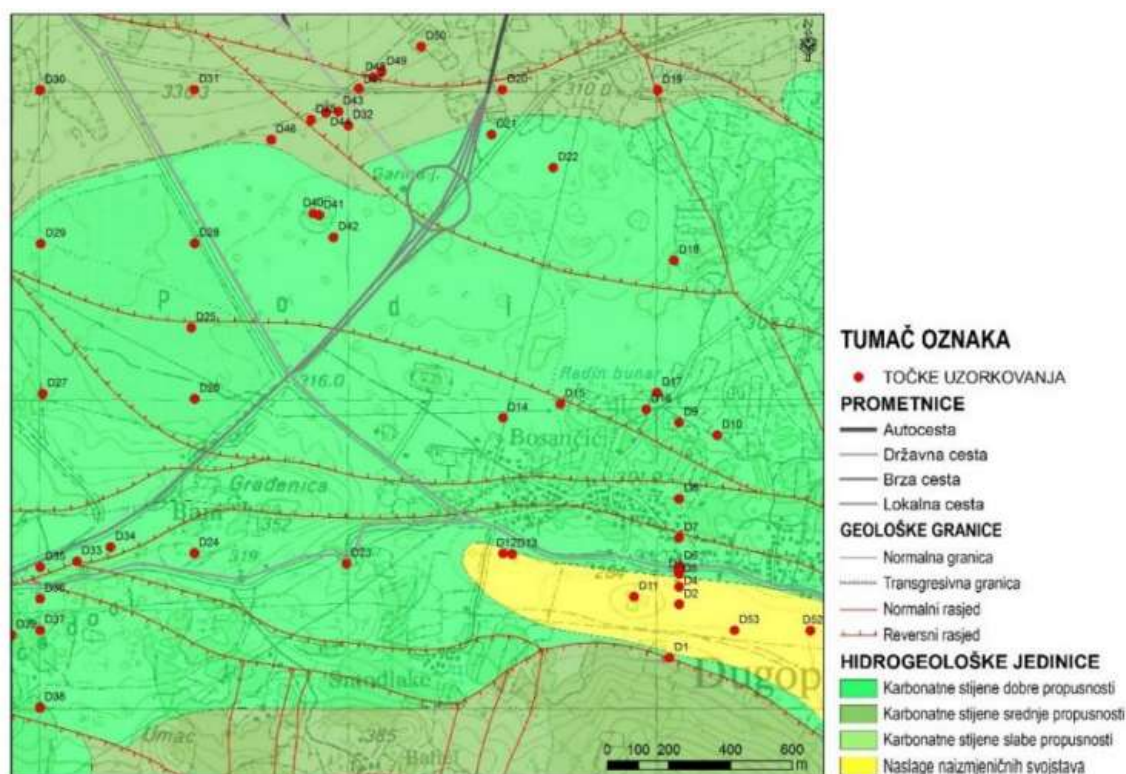
Slika 3. Geološka karta istraživanog područja s ucrtanom lokacijom zahvata [11]

3.4. Hidrogeološke značajke terena

Područje Dugopolja izgrađeno je od četiri osnovne kategorije stijena što se tiče vodopropusnosti:

1. Propusne stijene - karbonatne stijene dijelom eocenske starosti te mlađeg paleozoika i mezozoika.
2. Djelomično propusne stijene - glinoviti vapnenci perma, anizički dolomiti, klastiti i breče, laporoviti vapnenci i vapneni lapori paleocena.
3. Djelomično nepropusne stijene - dolomitni vapnenci te vapnenci cenoma i pločasti vapnenci turona.
4. Nepropusne stijene - klastične naslage donjeg trijasa i eocenskog fliša.

Osim navedenih kategorija stijena ovdje se nalaze i naslage koje imaju međuzrnsku poroznost; različite nevezane ili slabo vezane naslage u krškim poljima, riječnim dolinama, depresijama. Nastale su trošenjem osnovnih stijena ili deluvijalnim procesima trošenja stijena na padini. Propusne stijene su dobro uslojeni vapnenci, sekundarnog poroziteta koje je nastalo kao posljedica razlomljenosti i okršenosti uzduž pukotina i rasjeda. Omogućuju infiltraciju oborinskih i horizontalnu cirkulaciju podzemnih voda zbog velike vertikalne i horizontalne propusnosti. Aktivni ponori na promatranom području su: Colića, Radovanov i Križanov bezdan i jama (Garina jama). Dobro propusne karbonatne stijene sastoje se od karbonatnih stijena eocena te mlađeg paleozoika i mezozoika. Područje izvora Jadra i Žrnovnice uglavnom izgrađuju gornjo kredni, dobro uslojeni vapnenci s dobrom vertikalnom i horizontalnom uslojenošću. Sekundarnog su poroziteta nastalog kao posljedica razlomljenosti uzduž pukotina i rasjeda. Zbog velike vertikalne i horizontalne propusnosti omogućuju infiltraciju oborinskih te horizontalnu cirkulaciju podzemnih voda. Karbonatne stijene srednje propusnosti sastoje se od glinovitih vapnenca, anizičkih dolomita, klastita, breča i laporovitih vapnenca paleocena. Karbonatne stijene slabe propusnosti tvore dolomitni vapnenci, vapnenci cenomana te pločasti vapnenci turona. Karakterizira ih sekundarna propusnost, dok je bolja horizontalna nego vertikalna vodljivost. Nepropusne stijene grade klastične naslage donjeg trijasa i eocenskog fliša [2].



Slika 4. Hidrogeološka karta istraživanog područja ucrtanom lokacijom zahvata [11]

3.5. Hidrografske značajke terena

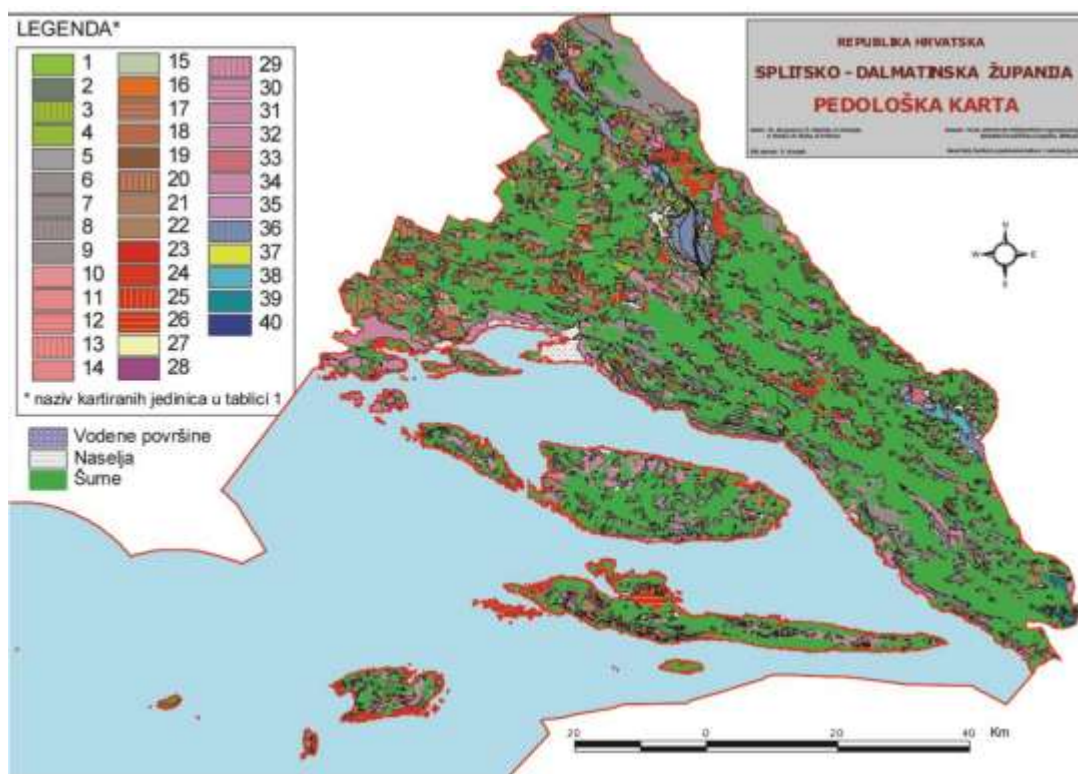
Prostor Općine je bezvodni kraj, dok Dugopoljsko polje spada u tzv. suha polja jer njime ne protječu vodotoci te nema ni izvora vode. Područje Općine se nalazi u II. zoni sanitarne zaštite izvorišta rijeka Jadro i Žrnovnica što je od županijskog značaja glede zaštite navedenih izvora, s obzirom na to da se vodoopskrbni sustav Split, Solin, Kaštela i Trogir opskrbljuju s izvora rijeke Jadro.

Izvorište rijeke Jadro udaljeno je oko 4 km sjeverozapadno od središta Solina. Slivno područje Jadra seže duboko u zaleđe splitskog bazena i graniči sa rijekom Cetinom na istoku, rijekom Čikolom na sjeveru te sa slivovima izvora Pantana na zapadu. Priljevno područje izvora Jadra i Žrnovnice je jedno od prostorno većih slivova Dinarida, a na osnovi dosadašnjih hidrogeoloških studija pretpostavlja se da površina sliva iznosi između 250 i 500 km², pri čemu površina sliva Jadra iznosi između 227 i 257 km², a Žrnovnice između 48 i 53 km². Novija istraživanja dokazala su da na istočnom rubu sliva Žrnovnice i Jadra postoji podzemna veza sa vodom rijeke Cetine.

Općina Dugopolje opskrbljuje se iz vodoopskrbnog sustava zagore, odnosno crpne stanice Sinj, vodosprema „Vučipolje“, lociranoj na koti 393.80 m n.m. Rijeka Jadro je tipična krška rijeka koja se formira od podzemnog dotoka s gornjih horizonata i površinskog dotoka s direktnog sliva. Izvor rijeke Jadro se nalazi u podnožju jugozapadnih padina planine Mosor na visini od 33 m n.m. Prema klasifikaciji voda, rijeka Jadro pripada I. kategoriji voda na cijelom toku od izvor do vodenih pragova nizvodno od centra Grada Solina. Nizvodni dio rijeke koji je pod utjecajem mora i samo ušće pripadaju II. kategoriji voda [7].

3.6. Pedološke značajke

Općina Dugopolje se nalazi na vapnenačko kraškom reljefu kojeg karakteriziraju vapnenački grebeni i kraške uvale i udoline. Kraške udoline čine polja koja su prekrivena plodnim zemljištem koje se obrađuje i koristi za uzgoj poljoprivrednih kultura. Najznačajnije poljodjelske površine na području Općine su Dugopoljsko polje, Vučepolje, polje na sjevernoj strani naselja Liska i polje s južne strane naselja Koprivno. Najveće polje je Dugopoljsko polje koje je nastalo na krednim vapnencima te je ispunjeno antropogenom crvenicom, što je rezultat tisućljetne obrade zemljišta. Crvenica (Terra rossa) je svoju karakteristično crvenu boju dobila zbog oksida željeza. Tlo takvih karakteristika se formira na čvrstim mezozojskim vapnencima i dolomitima u području krša. Tlo se zbog velike izloženost eroziji obično nalazi na zaravnima i udubljenjima te je najčešće dubine 30 do 70 cm. Ostala tla koja nalazimo na području Dugopolja su: smeđa primorska tla, antropogena teresirana tla kamenjara, nerazvijena degradirana tla kamenjara. Crvenica na području Dugopolja sadrži kaolinit, tinjce, kvarc, getit, hematit, plagioklas, kalijev feldspat i amorfne tvari. Na nadmorskim visinama iznad 600 m velike površine zauzimaju tla planinske vapneno – dolomitne crnice [7].



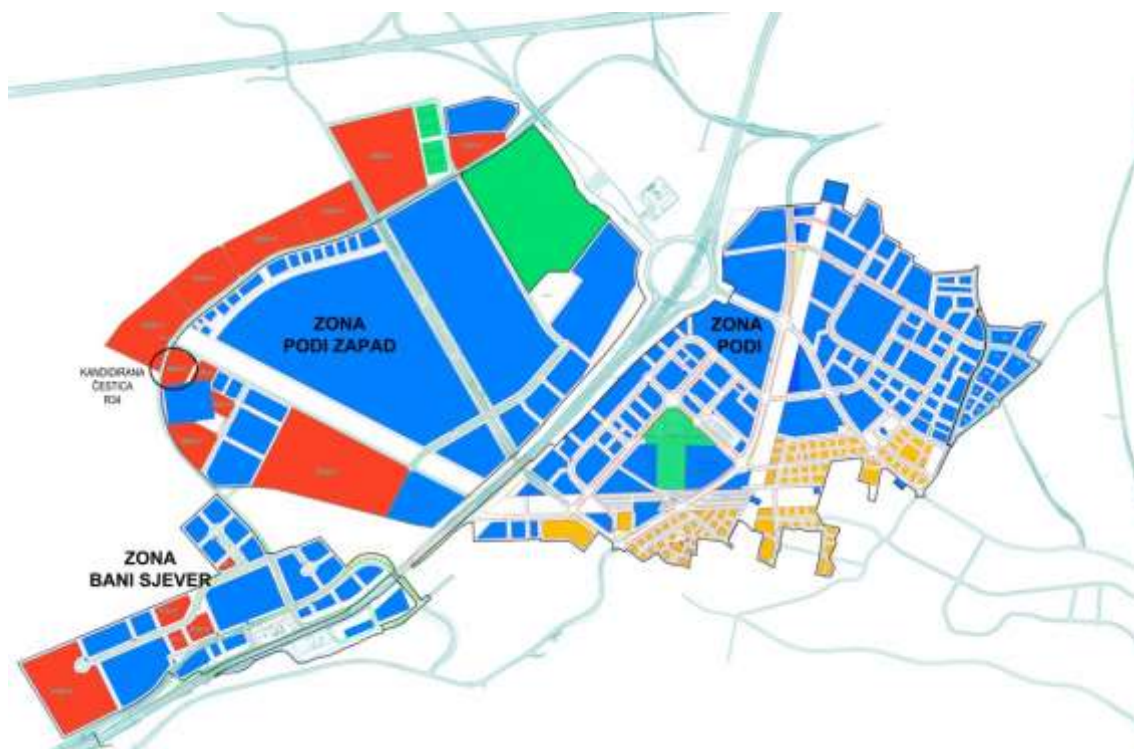
Slika 5. Rasprostranjenost pojedinih tipova tala u Splitsko – dalmatinskoj županiji [11]

3.7. Prostorne razvojne i resursne značajke

Općina Dugopolje spada u skupinu srednjih općina u Republici Hrvatskoj, može se okarakterizirati kao općina s dosta izraženim različitostima i neravnomjernosti i po rasporedu stanovništva i po rasporedu prirodnih potencijala. O neravnomjernosti između površine naselja i broja stanovnika svjedoči podatak da Dugopolje glede površine pokriva 59% Općine, a ostala naselja Liska, Koprivno i Kotlenice 41%, dok u broju stanovnika Dugopolje sudjeluje sa 85,7%, a naselja Liska, Koprivno, Kotlenice 14,3 % stanovnika Općine Dugopolje. Najvažniji razvojni resurs je građevno zemljište uz državnu cestu D-1 gdje ima nekoliko stotina tisuća metara kvadratnih raspoloživog zemljišta za razvoj malog i srednje poduzetništva, te komercijalnih sadržaja. Najznačajnije poljodjelske površine na području Općine su Dugopoljsko polje, Vučipolje, polje sa sjeverne strane naselja Liska, te polje s južne strane naselja Koprivno [6].

Građevinsko područje rekreacijske zone na području Podi veličine je otprilike 4.9 ha. Građevinska područja proizvodne i poslovne namjene predviđena su na zaravni između naselja Dugopolje i Koprivno. Najvećim dijelom ove su površine smještene uz prometnicu Split – Sinj, uz koju je već gotovo realizirana gospodarska zona Podi temeljem Detaljnog plana uređenja Dugopolje –Podi, te zone Bani i Bani-sjever za koje postoji planska dokumentacija i djelomično su već realizirane, a planira se širenje tih zona i gospodarske zone zapadno od gore navedene prometnice.

Dugopolje dobiva vodu od Vodovoda i kanalizacije d.o.o. iz Splita, zapravo Regionalnog vodovoda Zagore koji obuhvaća općine Dugopolje, Muć i Lećevicu te dio Klisa, sa zahvatom u Rudama na sinjskom području (HE Orlovac). Dugopoljsko područje nalazi se na raskrižju velikih elektroenergetskih pravaca, između velike 400/220/110 kV trafostanice Konjsko, Splita kao velikog potrošača i dviju hidroelektrana Zakućac i Dale.



Slika 6. Tlocrt svih poduzetničkih zona u Dugopolju [7]

4. METODA PROCJENE PRIRODNE RANJIVOSTI KRŠKIH VODONOSNIKA

Promatrano područje je prekriveno s krškim karbonatnim stijenama, što omogućuje zadržavanje velike količine visoko kvalitetne podzemne vode. Podzemna voda prolazi kroz kanale i pukotine velikom brzinom i relativno kratkim vremenom zadržavanja, što omogućuje brzo širenje potencijalnog površinskog zagađenja. Iz tog razloga krški vodonosnik je izrazito osjetljiv i vrlo ugrožen s ljudskim aktivnostima. Kroz godine, znanstvenici su razvili brojne metode kojima je moguće procijeniti ranjivost podzemnog vodonosnog sustava. Procjenjivanje ranjivosti je ponekad vrlo subjektivan proces te uvelike ovisi o metodi koja se koristi, jer na jednom terenu koji se ispituje s različitim metodama može doći do velikih razlika u rezultatima. Početkom 21. stoljeća, u sklopu projekta COST 620 „Ranjivost i karte rizika za zaštitu karbonatnih krških vodonosnika“ znanstvenici su predložili okvirni pristup s kojim bi se ujednačio postupak odabira podataka i njihovo vrednovanje te omogućila usporedba rezultata dobivenih primjenom metoda na različitim područjima. Metoda koja se razvila nazvana je „Europski pristup“ i predložena su tri parametra koja utječu na „punjenje“ vodonosnika od podine do razine podzemne vode: preklapanje slojeva (O), koncentracija protoka (C) i režim padalina (P). „Europski pristup“ nam ne može dati točnu metodologiju kao ni ocjenu svakoga faktora, ali nam može dati grube smjernice koje svaka zemlja može prilagoditi svojim posebnim uvjetima te raspoloživim podacima.



Slika 7. Prikaz krškog vodonosnika [13]

4.1. Karta ranjivosti

Karta ranjivosti podzemnih voda kasnije se koristi za upravljanje i zaštitu zaliha podzemnih voda na nekom području i služi kao nezamjenjiva podloga pri odlukama o upravljanju, korištenju i namijeni prostora.

4.1.1. COP metoda

COP metoda je najmlađa od svih primijenjenih metoda i potpuno je usklađena (metodološki i terminološki) sa smjernicama predloženima projektom COST 620. Zasniva se na vrednovanju tri parametra koja opisuju ranjivosti vodonosnika: krovinske naslage (O), koncentracija toka (C) i režim oborina (P). Parametar O predstavlja zaštitnu ulogu, a faktori C i P smanjuju taj stupanj zaštite. Konačni indeks COP dobiva se množenjem ta tri faktora [14].

4.1.2. SINTACS metoda

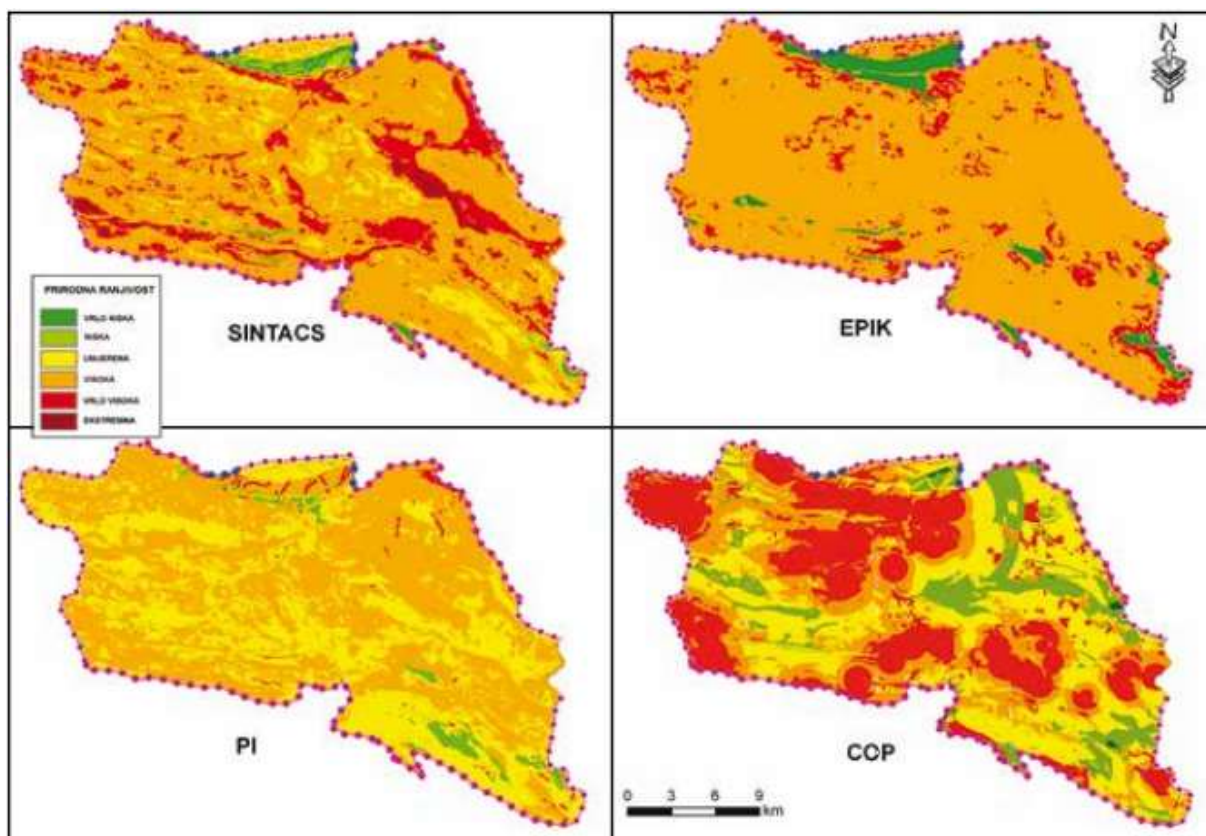
SINTACS metoda ranjivost procjenjuje preko sedam parametara: dubina do podzemne vode (S), utjecaj efektivne infiltracije (I), kapacitet zadržavanja u nezasićenoj zoni (N), kapacitet zadržavanja u tlu (T), hidrogeološke karakteristike vodonosnika (A), raspon koeficijenta hidrauličke vodljivosti (C) i hidrogeološka uloga nagiba terena (S). Svaki parametar ima vrijednosti između 1 i 10, gdje veća vrijednost označava veću ranjivost. Uz to, SINTACS nudi pet mogućih scenarija površinskih uvjeta "normalni uvjeti", "veliko opterećenje", "procjeđivanje", "krš" i "raspucale stijene", koji omogućavaju primjenu SINTACS metode na različitim tipovima vodonosnika. Konačni indeks ranjivosti je zbroj svih parametara pomnoženih s pripadajućim težinskim koeficijentima [15].

4.1.3. PI metoda

PI metoda na prvi pogled djeluje kao najjednostavnija jer procjenjuje samo dva parametra, funkciju zaštitnog pokrova (P) i infiltracije uvjetima (I). No, ona je vrlo detaljno razrađena i uključuje više podfaktora nego prethodno predstavljene metode. Prirodna ranjivost PI metodom dobiva se množenjem pojedinačnih faktora P i I. Kao umnožak predstavljen je faktor zaštite – π , s rasponom vrijednosti od 0 do 5, gdje veće vrijednosti prikazuju veću prirodnu zaštitu, odnosno manju ranjivost vodonosnika od onečišćenja s površine [14].

4.1.4. EPIK metoda

EPIK metoda se temelji na proučavanju četiri osnovne značajke krških sustava: epikrška zona, pokrovne zaštitne naslage, uvjeti infiltracije i stupanj okršnosti sustava. Svaka od opisanih značajki predstavlja jedan parametar E, P, I i K u procjeni prirodne ranjivosti vodonosnika. Zbroj svih parametara pomnoženih s pripadajućim težinskim vrijednostima ulazi u izračunu konačnog zaštitnog faktora. Usporedba karata ranjivosti vodonosnika za slivno područje Jadro i Žrnovnica dobivenih različitim metodama (SINTACS, EPIK, PI i COP) [14] prikazana je na slici 8 [14].



Slika 8. Karta ranjivosti dobivene primjenom navedenih metoda [14]

5. GEOSTATISTIKA

Geostatistika je metodologija u analizi prostorno koreliranih podataka čije je glavno obilježje upotreba variograma ili sličnih tehnika za kvantificiranje i modeliranje prostorne korelacije podataka. Riječ geostatistika sastoji se od riječi „statistika“ što dolazi od latinske riječi status=stanje i prefiksa „geo“ (grč. Zemlja). Zbog prefiksa „geo“ u počecima se smatralo kako ova metodologija ograničena prvenstveno na geološke primjene. Geološki i rudarski inženjeri, te geolozi redovito koriste geostatistiku u prostornom prikazu rudnih tijela i ležišta mineralnih sirovina. Botaničari ju koriste za prikazivanje prostorne raspodjele raznih vrsta biljnog svijeta, a ekolozi za raspodjelu raznih izvora zagađenja. Astronomi primjenjuju razne metode geostatistike u procjeni prostorne raspodjele tvari u galaksijama. Prema tome geostatistika je danas bitna znanstvena i stručna disciplina prostorne analize, bez obzira na dimenziju prostora u kojem se promatrani proces nalazi i na varijablu koja se obrađuje. Geostatistika je dio geomatike, a geomatika je znanost o prikupljanju, pohranjivanju, obrađivanju i razmjenjivanju geografskih ili prostornih referenciranih informacija. Uključuje različite tehnike, poput krigiranja, koje omogućuju vizualizaciju prostornog korelacijskog modela.

U geostatistici je bitno:

- 1.) poznavati metodologiju i njene mogućnosti,
- 2.) pravila korištenja metodologije,
- 3.) raspolagati ulaznim skupom podataka (numeričkih) čija će analiza dovesti do zaključaka.

Nepoštivanje metodologije i njezinih pravila korištenja dovodi do pogrešnih rezultata. Međutim, u slučaju korištenja točne metodologije, također može doći do pogrešnih rezultata. Tada je riječ o prirodi ulaznih podataka. Oni mogu biti točni, ili s greškom mjerenja (u očekivanim granicama), promatrani zasebno, ali pogrešno promatrani unutar uzorka koji bi u sebi trebao nositi ključnu poruku o problemu koji se istražuje. Ulazni podaci ponekad mogu biti točni za jednu metodologiju, ali nisu primjereni za drugu metodologiju. Prema tome, što je i eksperimentalno dokazano, ulazni podaci

puno više utječu na točnost krajnjih rezultata, nego ostali čimbenici određene metodologije u koje spada i sam istraživač. Drugi važan čimbenik je broj elemenata u skupu, odnosno veličina uzorka. Važno je da skup uzorkovanih podataka sadrži pouzdane podatke te da bude reprezentativan. To znači da je po svojim karakteristikama nalik osnovnom skupu, tj. da predstavlja osnovni skup u malom skupu. Reprezentativnost se postiže ispravnim izborom elemenata osnovnog skupa, što znači da svaki element mora imati jednaku mogućnost da bude izabran u uzorak.

S obzirom na način izbora jedinica iz osnovnog skupa razlikuju se:

- 1.) namjerni uzorak i
- 2.) slučajni uzorak.

Namjerni uzorak čine elementi koje je odabrao istraživač prema vlastitoj odluci. Na taj način je teško odabrati reprezentativan uzorak. Također je potrebno dobro poznavati osnovni skup, kako bi se mogli odabrati elementi na temelju kojih se može doći do pouzdanih rezultata. Slučajni uzorak je uzorak, u kojem svaki element osnovnog skupa ima jednaku vjerojatnost biti odabran u uzorak. Na taj način se može odabrati reprezentativan uzorak. Načini odabira slučajnog uzorka: ako skup ima mali broj članova, svaki se član označi brojem, te se slučajnim izborom izvlači uzorak; ako skup ima veći broj elemenata, uzorak se bira pomoću “tablice slučajnih brojeva” ili sistematskim izborom jedinica [16].

5.1. Povijest geostatistike

Geostatistika se razvila u granicama rudarske discipline, a cilj je bio što bolja procjena mineralnih rezerva. Danie Gerhardus Krige, južnoafrički rudarski inženjer, bavio se vjerojatnostima i statistikom te izdao rad „Krige“ (1951.). Profesor u rudarskoj školi u Fontainebleauu (Francuska), Georges Matheron, primijenio je svoje stručno znanje iz teorije vjerojatnosti i statistike te formulirao Krigeov rad u metodu procjene rezerva minerala. Matheron je zaslužan za znanstveni rad iz kojeg proizlazi metoda prostorne interpolacije, koju je on, u čast dr. Krigeu, nazvao „kriging“. Prvi pisani rad Matheron je objavio u časopisu „Economic Geology“ 1963.godine. Odabir baš toga časopisa je

dokaz kako je kriging metoda bila uglavnom namijenjena rudarskim inženjerima i geolozima. Godine 1978. objavljena je knjiga „Mining Geostatistics“ autora André Georges Journela i Charles J. Huijbregtsa u kojoj je temeljito dokumentirana teorija i primjena geostatistike u rudarskoj industriji. Devedesetih godina prošlog stoljeća došlo je do „eksplozije“ primjene geostatistike u raznim područjima kao što je biologija, hidrologija, hidrogeologija, zoologija te meteorologija. U današnje se vrijeme geostatistika primjenjuje u raznim projektima i studijama u svrhu istraživanja podzemnih voda i zaštite okoliša. Prostorna analiza je od velike koristi za studije zaštite okoliša koje promatraju prostornu distribuciju zagađenja u vodi i tlu, te zraku. Geostatistika se proširila u razne discipline te su zbog toga uvedene nove metode prostorne analize. Zbog novog razvoja metoda kriginga, geostatistika se primjenjuje i u drugim disciplinama, kao što su potresno inženjerstvo, seizmička geofizička istraživanja, mjerenje zagađenja zraka, digitalno procesiranje te geotehničke parametarske studije. Osnovni termin geostatistike je kriging. Kriging je linearni interpolator koji koristi težinske koeficijente dobivene ovisno o prostornoj strukturi procesa koji se promatra, a ona je sadržana u prostornoj kovarijanci nekog procesa i predstavlja temeljni dio svake prostorne varijable [17].

5.2. Variografija

Variografija je korištenje funkcije variograma u tumačenju svojstva pojave koja je predmetom istraživanja. Tada se vrijednosti variograma objašnjavaju kao posljedice svojstva ispitivane varijable.

5.2.1. Eksperimentalni variogram

Eksperimentalni variogram se određuje iz mjernih podataka. Ovaj variogram je određen isključivo mjerenjima i sadrži sve nedostatke kojima su mjerenja inače podložna. On nema egzaktni karakter i ne pokazuje uvijek direktno svojstva polja koje se promatra. Za interpretaciju ovog variograma nema točno određenog kriterija, već je vrlo često potrebno iskustvo i ekspertna prosudba inženjera pri opisu odgovarajućih varijabli i

procesa. Variogrami mogu biti neusmjereni i usmjereni, ovisno o mogućoj anizotropiji [17].

5.2.2. Teorijski variogram

Teorijski variogram je variogram koji sadrži aproksimacijski model za eksperimentalni variogram opisan matematičkom funkcijom. Teorijski variogram je predstavljen odabranom analitičkom funkcijom koja prati osnovne karakteristike eksperimentalnog variograma. Ne postoje nikakva pravila kada i kako odabrati određene tipove funkcije. Odabirom tipa funkcije određena su osnovna svojstva variograma i mogućnosti njegove primjene na konkretne mjerne podatke. Vrlo je bitno ispravno pretpostaviti tip funkcije, a ne funkciju prilagođavati točkama variograma. Teorijski variogram može odstupati od eksperimentalnog variograma [17].

Odstupanje (C_0) (efekt grumena- nugget) predstavlja slučajnu komponentu promatrane varijable, odnosno pojavu kada variogramska krivulja siječe os Y. Visoke vrijednosti nuggeta smanjuju vrijednost dosega [18].

Prag (C) je razlika pojedinačnih vrijednosti i srednje vrijednosti skupova podataka, što je ujedno definicija varijance. Nakon dosezanja praga (ako ga posjeduje) krivulja semivariograma često će prestati pravilno rasti te će nastaviti oscilirati oko njega [18].

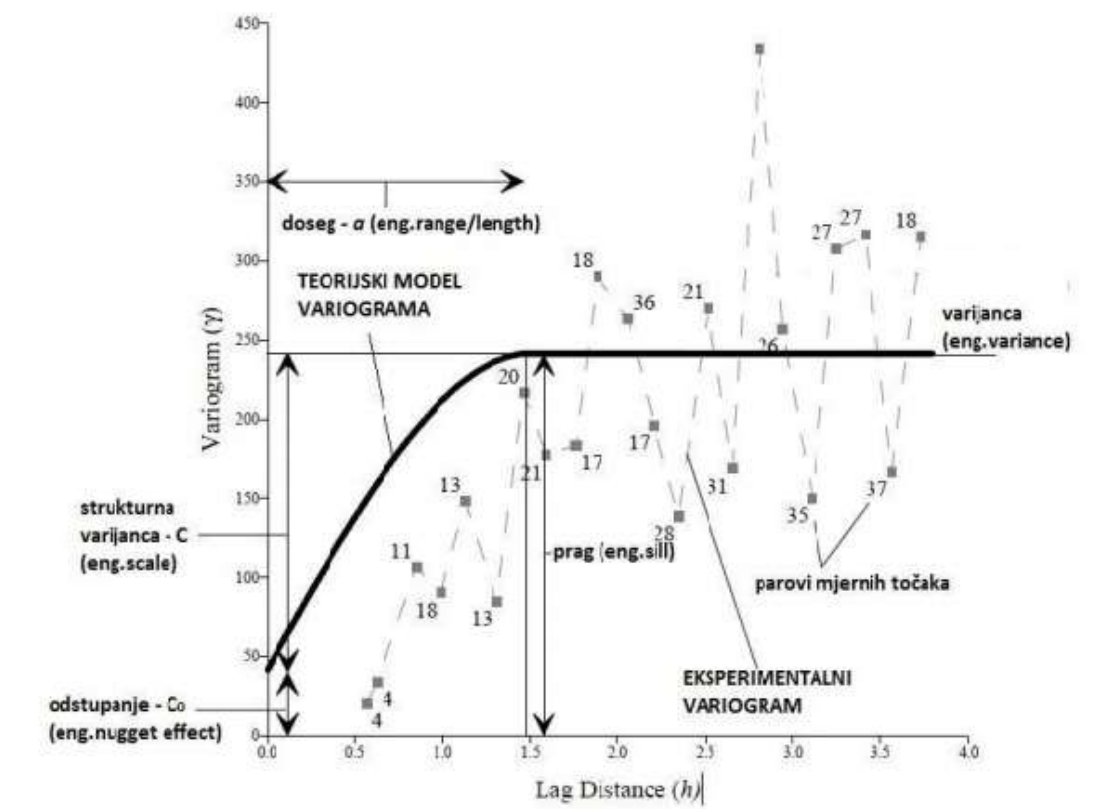
Doseg (a) je udaljenost na kojoj variogramska krivulja prvi put presijeca prag, nakon čega ne postoji prostorna zavisnost podataka [18].

Udaljenost (h) je vrijednost na kojoj se međusobno uspoređuju podaci u odabranom smjeru variograma. Svaka udaljenost čini jednu klasu, uz udaljenost se dodjeljuje tolerancija od $\frac{1}{2}$ njezine vrijednosti kako bi se proširio interval pojedine klase te povećao broj ulaznih podataka [18].

Anizotropija je svojstvo koje opisuje promjenu vrijednosti variograma ovisno o smjeru u kojemu je računan. To je vrlo česta pojava u geologiji, najčešće zbog različitoga oblika struktura u kojima se analiziraju različita svojstva. Na temelju rezultata

semivariogramске анализе може се одредити смјер највећег (главна ос) и најмањег континуитета (спoredна ос). Њихов је омјер фактор анизотропије. Када semivariogramи у различитим смјеровима имају исти праг и различит доseg, ради се о геометријској анизотропији. Најчешће се обје величине мијењaju са смјером па се тада ради о зоналној анизотропији [18].

„**Surfer**“ је рачунални програм, односно софтвер твртке „GoldenSoftware“, који ради уз оперативни систем Microsoft Windows. Програм омогућава потпуно функционалну 3D визуализацију, израду и коришћење контурних линија и пакет за теренско (површинско) моделирање.



Slika 9. Prikaz variograma i njegovih komponentata [19]

5.2.3. Uklapanje teorijskih variograma u eksperimentalni

Nakon što se odaberu parametri eksperimentalnog variograma radi se aproksimacija teorijskim modelom. Gotovo svi eksperimentalni variogrami mogu se matematički aproksimirati s nekoliko teorijskih modela, npr.: sfernim, eksponencijalnim, Gaussovim, linearnim ili logaritamskim (deWysovim). Razlikuju se prema tome sadržavaju li prag, te po načinu ponašanja krivulje u blizini ishodišta [18]. Prva tri modela (sferni, eksponencijalni, Gaussov) najčešće se upotrebljavaju u interpretaciji geoloških varijabli. Modeli bez praga rijetki su npr. u naftno-geološkoj praksi. Surfer 8 sadrži različite modele interpolacije kao što su: eksponencijalni model, Gaussov model, linearan model, logaritamski model, PowerQuadratic, RationalQuadratic, Spherical – Sferični, Wave (Hole Effect), Cubic– kubični i Pentaspherical model. Postupak krosvalidacije koristimo kao metode za provjeru uspješnosti interpolacije u različitim sredinama. Takav postupak posebno se uspješno upotrebljava kada se žele ocijeniti rezultati dobiveni s dvjema interpolacijskim metodama ili više njih za isti ulazni skup mjerenih vrijednosti [20]. Pojam krosvalidacije uobičajen je u matematičkoj terminologiji (engl. cross-validation), a ovdje je preveden i kao numerička procjena pogreške kako bi najbolje opisao ulogu u ocjeni kvalitete kartiranja. Načelo metode: u nekome skupu s ‘n’ podataka postupak se ponovi točno ‘n’ puta [20]. U svakome koraku odabire se jedna (uvijek druga) mjerena vrijednost, stavlja izvan skupa podataka, uspoređuje se razlika izvorne i procijenjene vrijednosti na istoj lokaciji te računa njezin kvadrat. Na kraju se zbroje takvi kvadrati po svim postojećim točkama. Konačan zbroj jest rezultat krosvalidacije, još nazvan numerička pogreška procjene ili srednja kvadratna pogreška procjene (engl. meansquareerror– MSE) [21]. Potrebno je pronaći teorijski variogram koji će biti najbliži eksperimentalnom – to se radi tako da poznate funkcije, funkcije različitih teorijskih tipova variograma uklapamo u eksperimentalnu krivulju.

Kriging je metoda optimalne procjene neke varijable koja je raspodijeljena u prostoru i mjerena na nekom konačnom broju lokacija. Primjerice mjerenja varijable Z u točkama prostora x_1, x_2, \dots, x_n , koje mogu istovremeno označavati točke u jednoj, dvije ili tri dimenzije. Problem procjene neke varijable sastoji se u određivanju vrijednosti Z u nekoj točki prostora x_0 u kojoj nema mjerenja. Uzastopnim pomicanjem položaja točke x_0 moguće je doći do procjene cijelog polja varijable Z , odnosno njezine cjelovite

prostorne distribucije [21]. Pri tome je potrebno znati udaljenost između nepoznate točke u kojoj se radi procjena i poznatih točaka, te vrijednosti varijable u poznatim točkama. Kao rezultat kriging metode se dobiva kartografski prikaz (grafički model) koji prikazuje prostorni raspored podataka. Glavna svojstva kriging metode su da procjena mora biti nepristrana i varijanca razlike između stvarnih i procijenjenih vrijednosti u odabranim točkama najmanja moguća (varijanca greške procjene). Uvjet nepristranosti je zadovoljen ako nema vanjskih utjecaja na varijable, a zbroj svih težinskih koeficijenata jednak je 1. Varijanca kriginga ili kvadratna pogreška procjene predstavlja razliku svih pravih i procijenjenih vrijednosti, a njezina formula glasi [21]:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Z_{prava} - Z_{procijenjen})_i^2}{n}$$

gdje je n – ukupni broj procijenjenih ili mjerenih vrijednosti.

Ovaj matematički izraz se koristi za ocjenu kvalitete dobivenih procijenjenih vrijednosti tako da se zanemare vrijednosti dobivene na jednoj lokaciji te se procijene nove vrijednosti s obzirom na preostale postojeće podatke. Taj se postupak ponavlja za svaku mjerenu vrijednost. Drugi korijen σ naziva se standardna pogreška procjene. Kriging metoda se može primijeniti na točku ili na blok, a blok je simuliran brojnim točkama koje se onda integriraju. Također postoji nekoliko tehnika kriging metode a razlikuju se po obliku matrične jednadžbe, odnosno prema području i vrsti podataka na koje se primjenjuju [18]:

- jednostavni kriging (Simple Kriging)
- obični kriging (Ordinary Kriging)
- indikatorski kriging (Indicator Kriging)
- univerzalni kriging (Universal Kriging)
- disjunktivni kriging (Disjunctive Kriging)

6. MATERIJALI I METODE

6.1. Arsen u tlu na području Dugopolja

Podaci o koncentracijama arsena u tlu na području Dugopolja preuzeti su iz doktorata dr. Dogančić [12]. U nastavku slijedi kratak opis provedenog postupka uzimanja i analize uzoraka tla s navedenoga područja.

Ukupno je prikupljeno 53 uzorka tla. Uzorci su sakupljeni po pravilnoj pravokutnoj mreži s međusobnom udaljenošću između dvije točke uzorkovanja od 500 m. Uzorci tla su uzimani na dubinama 0-20 cm, 20-40 cm i 40-60 cm. Budući da je pokrovni sloj tla mjestimično izrazito tanak, nije bilo moguće uzeti dubinske profile na svim točkama. Uzorke iz najplićeg dijela su uzorkovani lopaticom, nakon uklanjanja organskog sloja (trava, lišće, grančice). Uzorke iz dubljih dijelova su uzorkovani augerom pazeći da prilikom uzimanja uzoraka ne dođe do onečišćenja uzorka tlom iz viših slojeva ili metalom s alata[12]. Uzorci tla osušeni su na zraku, usitnjeni i prosijani kroz sito promjera 2 mm. Koncentracije arsena u navedenim uzorcima, prethodno izluženim zlatotopkom, određene su primjenom atomskog apsorpcijskog spektrometra (Perkin Elmer AAnalyst 800). Za potrebe ovog diplomskog rada uzete su u obzir koncentracije arsena u površinskom sloju tla.



Slika 10. Karta promatranog područja s ucrtanim lokacijama uzrokovanje

U tablici 1. prikazane su vrijednosti arsena u uzorcima tala uzetih na 53 lokacije na području Dugopolja te geodetske koordinate lokacija uzorkovanja.

Tablica 1. Vrijednosti koncentracije arsena u uzorcima tla uzetih na području Dugopolja te geodetske koordinate lokacije uzorkovanja

UZORAK	X	Y	As_A_aq	UZORAK	X	Y	As_A_aq
D-1	6386042	4827162	13,4	D-28	6384501	4828504	11,6
D-2	6386073	4827336	15,7	D-29	6384002	4828502	11,8
D-3	6386073	4827434	15,7	D-30	6384000	4829000	13,2
D-4	6386073	4827392	8,69	D-31	6384500	4829001	13,0
D-5	6386071	4827445	4,87	D-32	6385000	4828886	15,9
D-6	6386073	4827458	13,9	D-33	6384119	4827474	13,2
D-7	6386074	4827550	13,9	D-34	6384229	4827521	14,6
D-8	6386074	4827677	10,2	D-35	6384001	4827456	15,5
D-9	6386073	4827924	16,0	D-36	6384000	4827353	13,5
D-10	6386197	4827883	15,7	D-37	6384000	4827251	10,9
D-11	6385927	4827360	12,3	D-38	6384000	4827001	12,7
D-12	6385502	4827500	10,0	D-39	6383907	4827235	12,9
D-13	6385532	4827497	10,4	D-40	6384886	4828601	18,4
D-14	6385502	4827939	14,8	D-41	6384905	4828595	15,0
D-15	6385688	4827983	12,6	D-42	6384952	4828523	14,9
D-16	6385967	4827966	12,1	D-43	6384968	4828931	18,1
D-17	6386002	4828020	14,9	D-44	6384927	4828926	16,1
D-18	6386057	4828449	13,8	D-45	6384879	4828904	16,6
D-19	6386004	4829000	10,1	D-46	6384750	4828839	17,5
D-20	6385500	4829001	8,52	D-47	6385034	4829006	19,0
D-21	6385465	4828856	4,94	D-48	6385080	4829041	19,4
D-22	6385665	4828749	14,1	D-49	6385108	4829060	19,5
D-23	6384994	4827467	15,8	D-50	6385236	4829141	19,3
D-24	6384500	4827501	12,3	D-51	6385442	4829284	20,9
D-25	6384490	4828231	11,3	D-52	6386500	4827250	8,00
D-26	6384502	4828001	7,42	D-53	6386253	4827251	7,52
D-27	6384008	4828017	11,4				

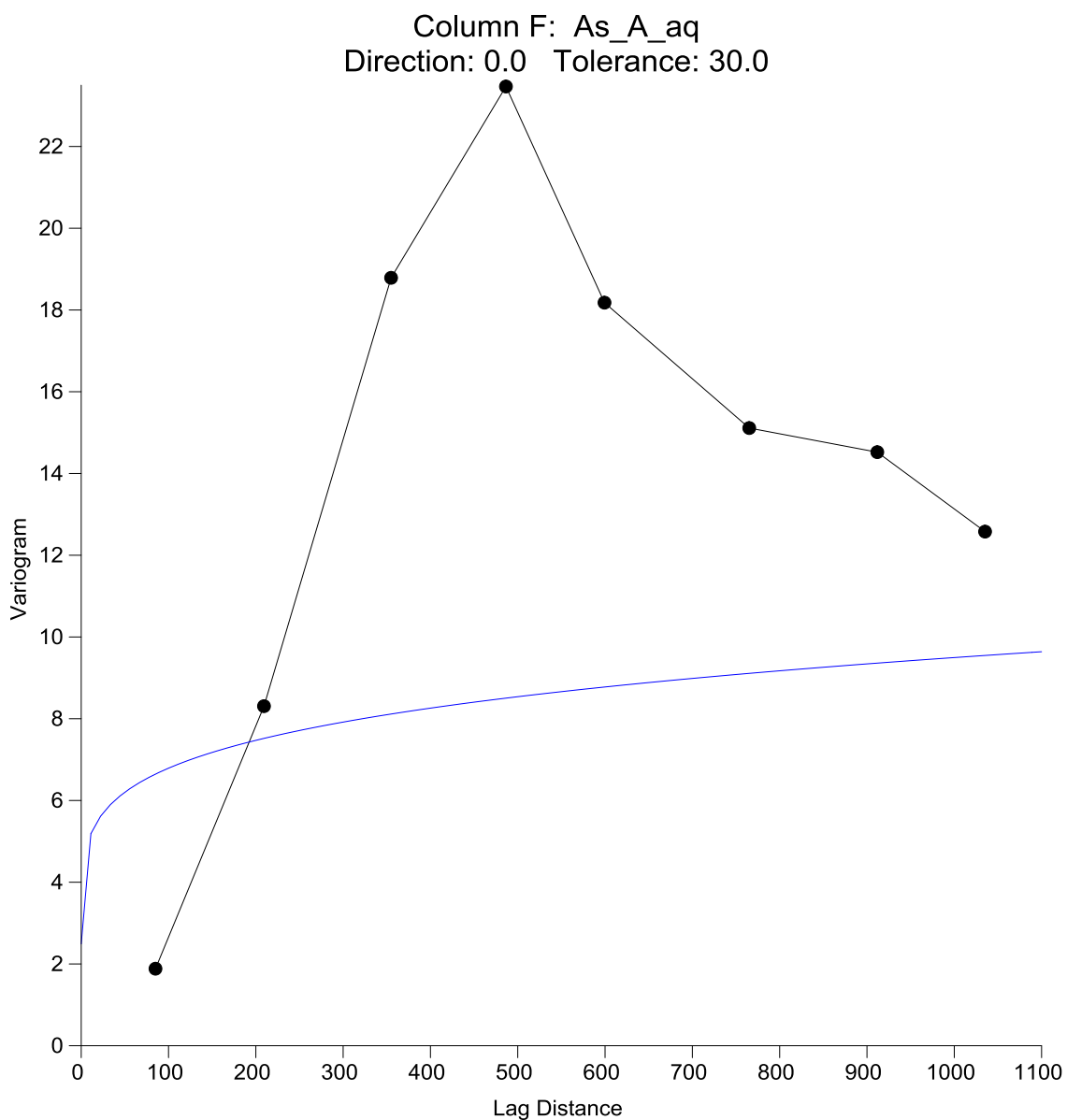
Koncentracije arsena u tlu na području Dugopolja kreću se od 4,87 mg/kg do 20,9 mg/kg, s prosječnom vrijednosti 13,5 mg/kg. Najmanja koncentracija arsena (4,87 mg/kg) je utvrđena na lokaciji D-5 (X=6386071, Y=4827445), dok najveća koncentracija arsena u tlu (20,9 mg/kg) utvrđena na lokaciji D-51 (X=6385442 Y=4829284).

6.2. Variografska analiza arsena u Dugopolju

Prostorna raspodjela arsena na istraženom području određena je pomoću metode variografske analize koja je sastavni dio geostatistike. Podaci o ukupnom arsenu u uzorcima tla s područja Dugopolja sa ukupno 53 lokacije čine bazu podataka za variografsku analizu. Geostatistički izračuni provedeni su primjenom software-a Surfer 8 tvrtke GoldenSoftware.

7. REZULTATI

Eksperimentalni variogrami za prethodno navedenu bazu podataka koncentracija arsena u tlu na području Dugopolja izrađeni su u programu Surfer 8. Na temelju prikupljenih podataka izrađen je eksperimentalni variogram (Slika 11).



Slika 11. Eksperimentalni variogram istraživanog područja („Power metoda“)

Za ovaj variogram korišteno je 8 koraka. Model koji je korišten je nugget + power model.

Na osnovi podataka iz Tablice 1 provedena je krosvalidacija za sve metode interpolacije (Tablica 2.) i izračunate su greške procjene za svaku metodu.

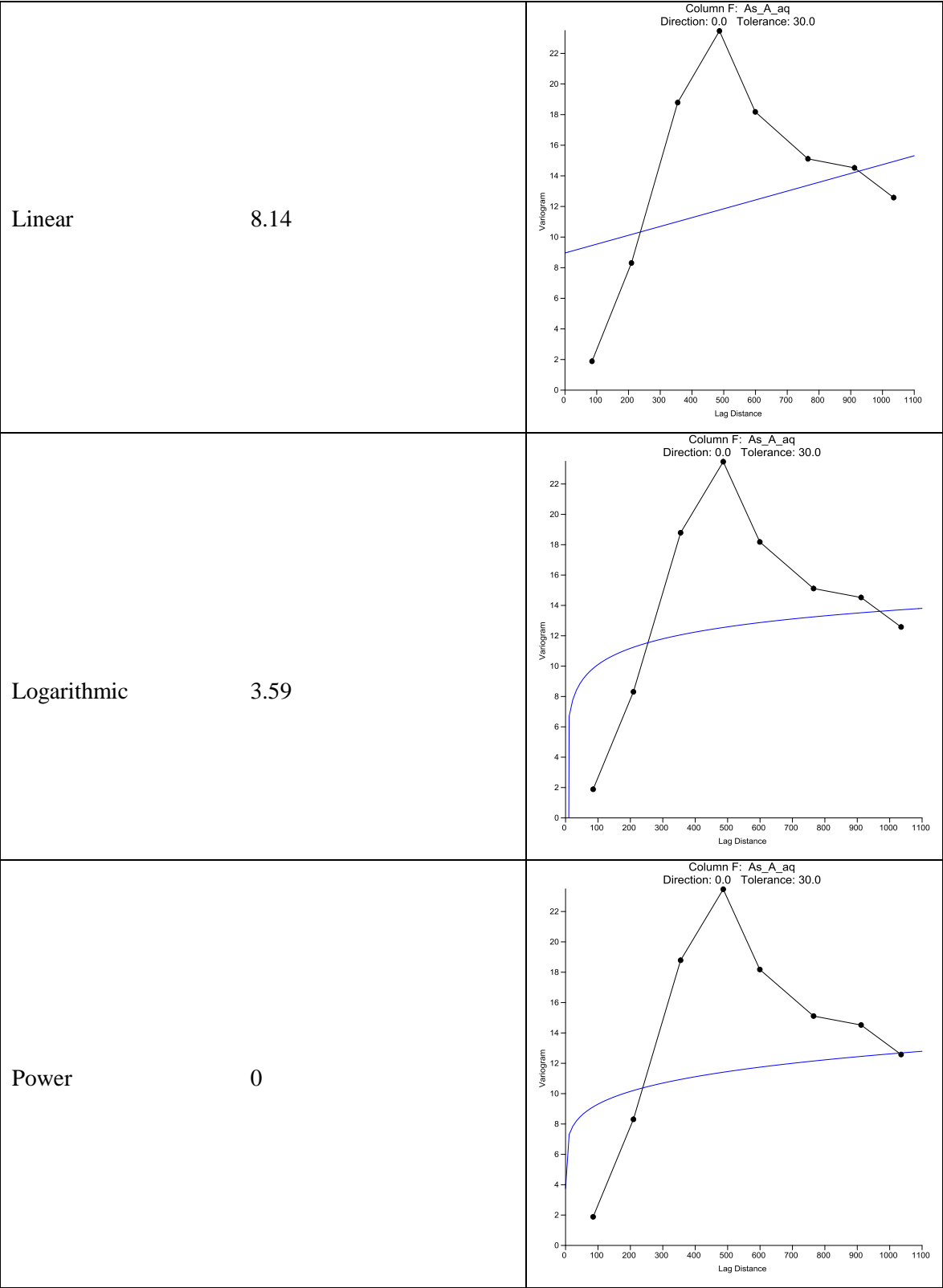
Tablica 2. Rezultati krosvalidacije za različite metode interpolacije

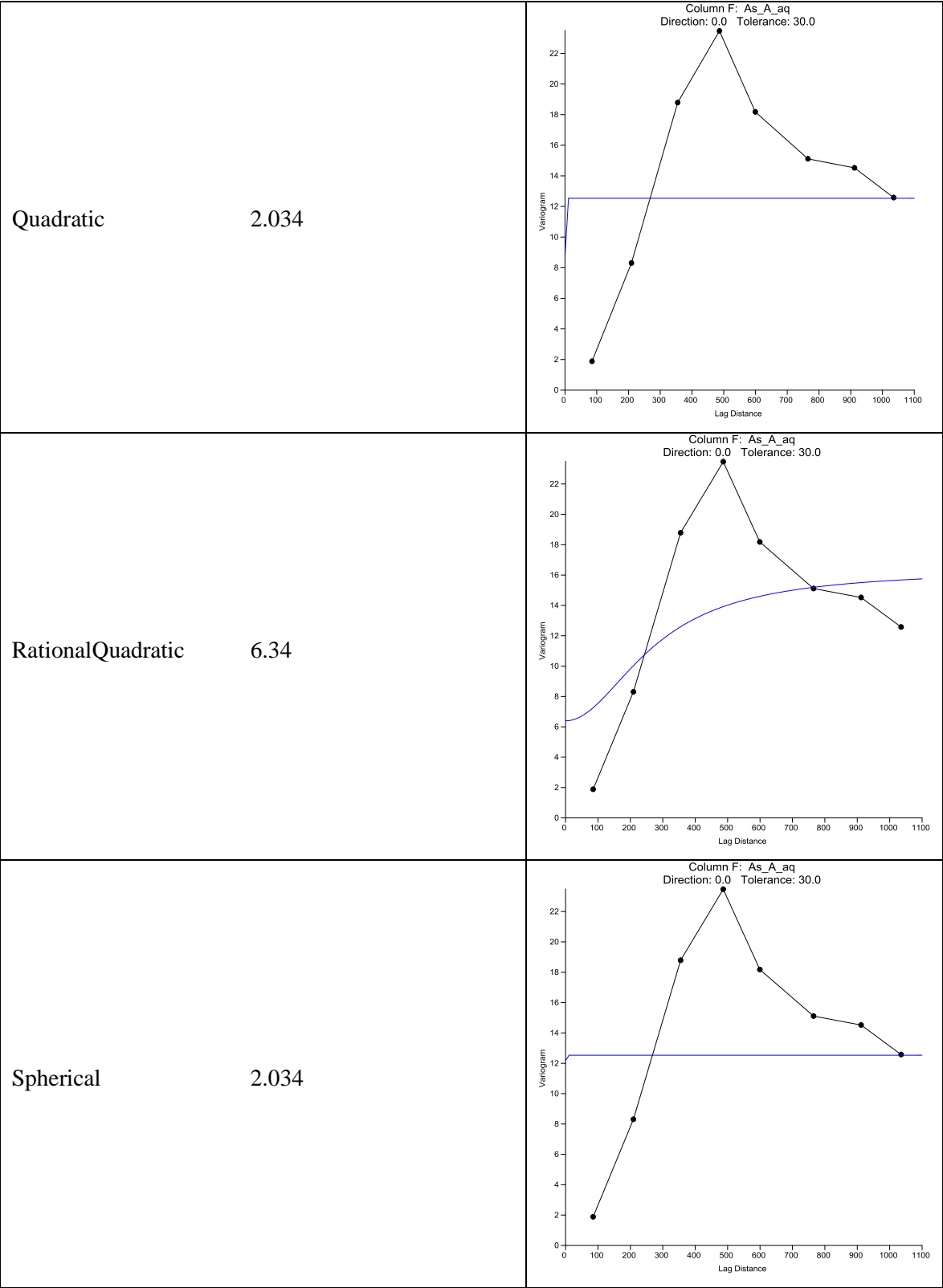
Inverse Distance to a Power	11.339779212602
Kriging	12.791042271079
Minimum Curvature	7.1193648630706
Natural Neighbor	11.786674241386
Nearest Neighbor	1537.2361493514
Polynomial Regression	10.61508420588
Radial Basis Function	1547.5826353893
Triangulation with Linear Interpolation	13.812596276709
Moving Average	12.365569847684
Local Polynomial	9.0022774431439

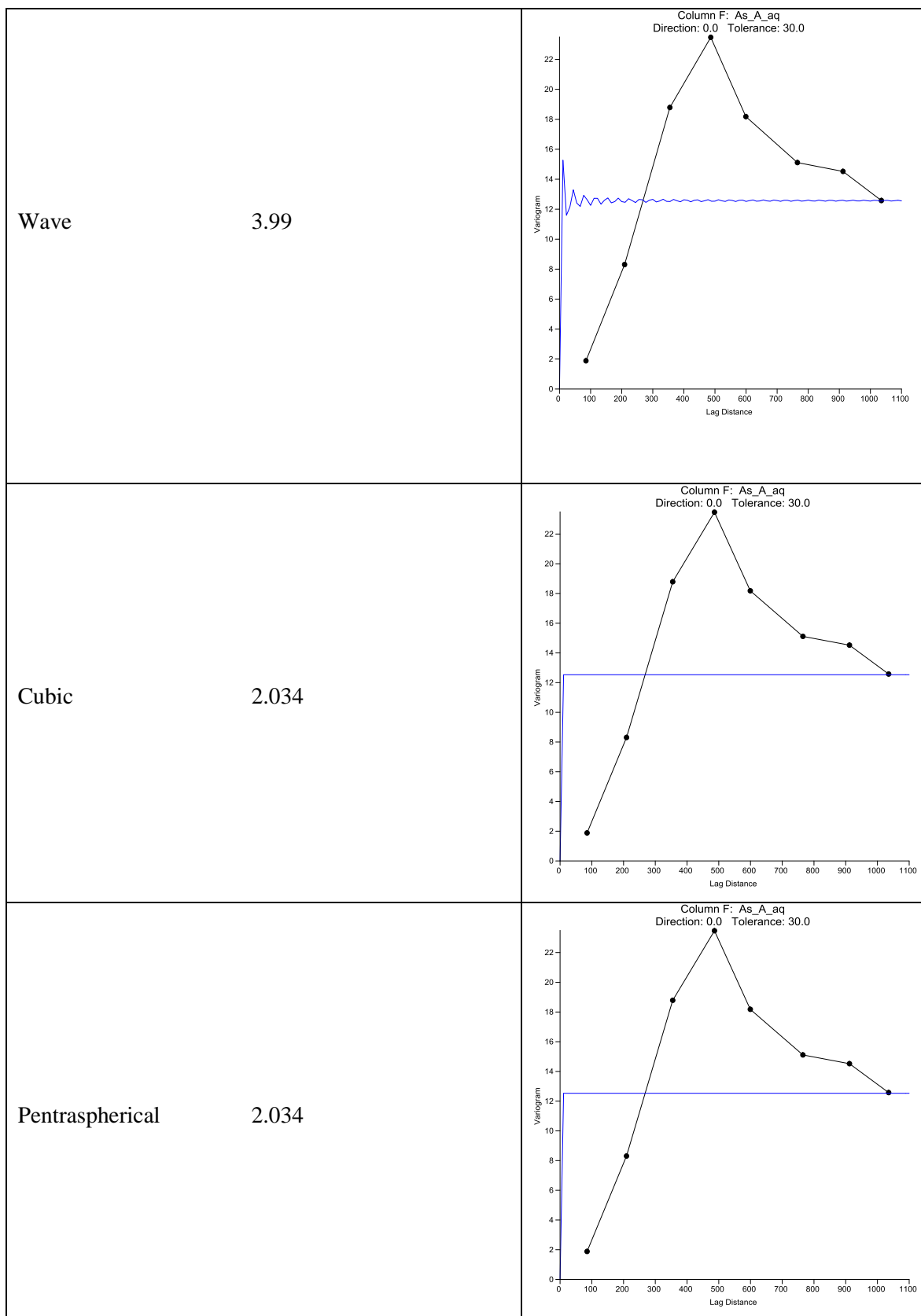
U ovom slučaju Minimum Curvature metoda pokazala je najmanju grešku procjene 7.12, dok je za Kriging za varijancu greške procjene 12.79. Međutim metoda Kriging nudi različite modele variograma. Kod primjene metode Kriginga moguće je koristiti različite modele variograma. Surfer nudi 10 ili 11 različitih modela variograma. Postupak krosvalidacije je proveden za svaki od teorijskih modela variograma koje nudi Surfer 8. Rezultati su navedeni u tablici 3.

Tablica 3. Rezultati Krosvalidacije za različite teorijske variograme

Teorijski variogram	Varijanca greške procjene	Graf
Nugget	12.53	<p>Column F: As_A_aq Direction: 0.0 Tolerance: 30.0</p>
Exponential	2.8	<p>Column F: As_A_aq Direction: 0.0 Tolerance: 30.0</p>
Gaussian	2.1	<p>Column F: As_A_aq Direction: 0.0 Tolerance: 30.0</p>

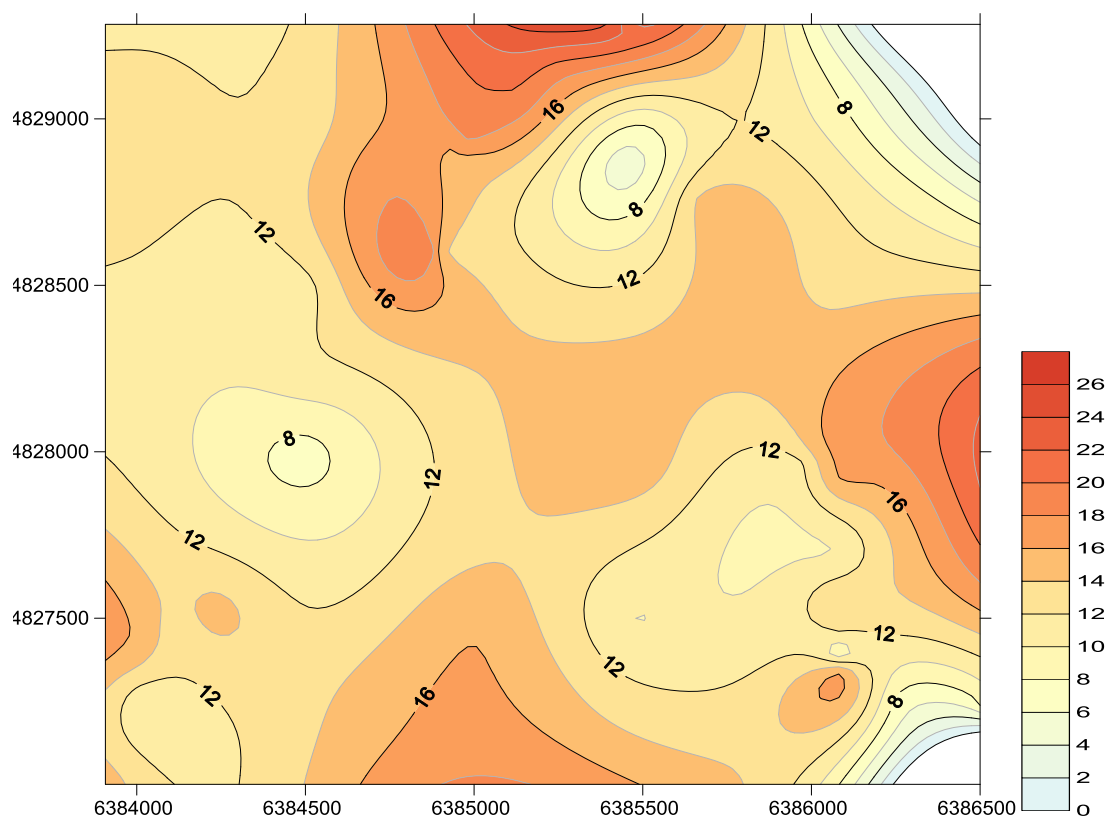






Najmanja varijanca greške procjene dobivena je sa Power modelom koji iznosi 0. Zbog toga se taj variogram uzima kao mjerodavni. Na osnovu tog variograma radi se procjena koncentracije arsena unutra promatranog područja te se na osnovi toga izrađuje konturna mapa prostorne raspodjele arsne u tlu na promatranome području.

Na temelju geodetskih koordinata lokacija uzorkovanja i rezultata analiza (vrijednost koncentracije arsena) formirana je baza podataka u radnome listu (Surfer 8). Na osnovu podataka o koncentracijama arsena u tlu (Tablica 1.) i „Power“ modela izrađena je karta izlonija za istraživano područje Dugopolja (Slika 12).



Slika 12. Karta izolinija arsena u tlu na istraživanom području

8. RASPRAVA

Koncentracije arsena (As) u tlu na području Dugopolja (Tablica 1) relativno su niske i kreću se od 4.87 mg/kg do 20.9 mg/kg. Na svim lokacijama, uz iznimku lokacije D51 (20,9 mg/kg), koncentracije arsena u tlu su niže od najnižih propisanih MDK.

Naime, prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima (NN 34/91), maksimalna dopuštena koncentracija za teksturna laka tla, skeletna tla i tla siromašna humusom iznosi 20 mg/kg, a za teksturna teža i teška tla i tla bogata humusom iznosi 30 mg/kg.

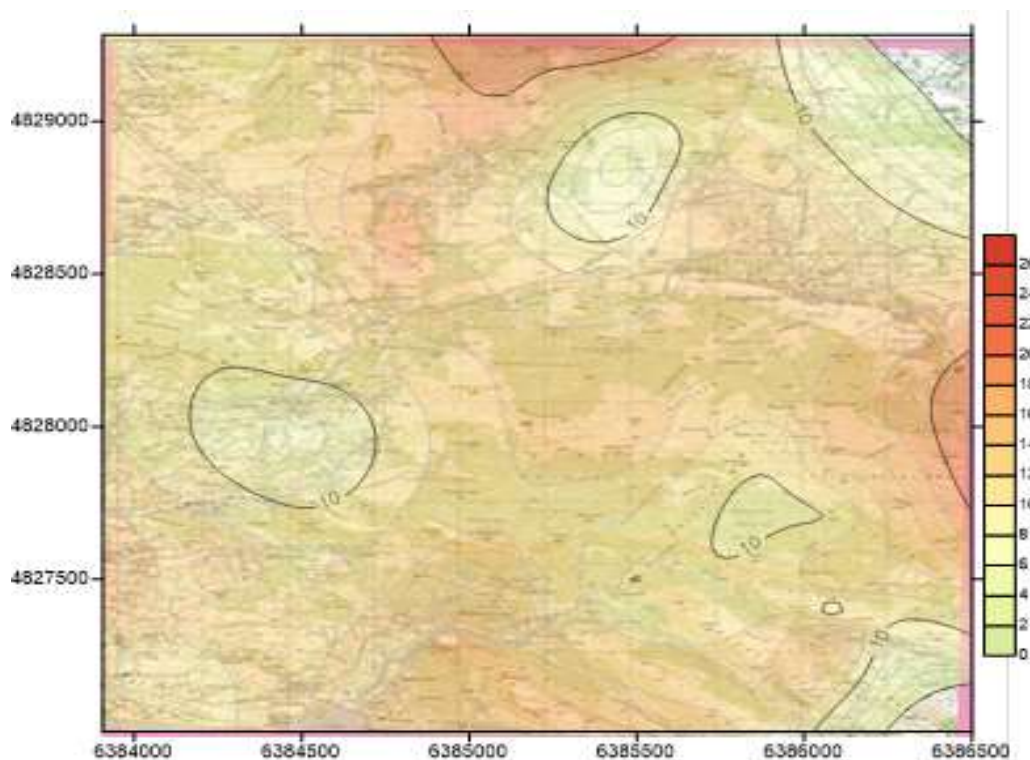
Rezultati krosvalidacije za različite metode interpolacije (Inverse distance to a power, Kriging, Minimum Curvature, Modified Shepard's method, Natural neighbour, Nearest neighbour, Polynomial regression, Radial basis function, Triangulation with linear interpolation, Moving average, Local polynomial) su pokazale slične rezultate, što se tiče greške procjene. Međutim, ima i metoda kao što je „Radial basis function“ i „Nearest Neighbor“ koje imaju vrlo veliku grešku procjene što ukazuje da nema prostorne povezanosti između podataka ili je ona vrlo slaba.

Postupak krosvalidacije proveden je za svaki teorijski model variograma u metodi Kriging. Najmanju grešku procjene je dao model Power (Slika 11). Svi provedeni postupci su bili važni zbog provedbe krosvalidacije. Prema metodi koja je dala najmanju grešku procjene izrađena je karta izolinija (Slika 12). Na slici 12 prikazana je prostorna raspodjela arsena u tlu na području Dugopolja pri čemu se jasno mogu izdvojiti područja s povišenim koncentracijama arsena. Kriging sam po sebi nije dao najmanju grešku procjene. Međutim ako se variogram kombinira sa Nuggetom tada su greške procjene daleko manje.

Preklapanjem navedene karte izolinija i topografske karte (Slika 13.) vidljivo je da su povećane koncentracije arsena na sjevernom i istočnom djelu promatranog područja. Dr. Dogančić u svom radu [12] navodi kako je arsen dobro koreliran s udjelom aluminijske u tlu što ukazuje da udio glinovite komponente kontrolira udio arsena u tlu. Uočene povišene koncentracije arsena najvjerojatnije odražavaju razlike u sastavu tla,

pri čemu ne treba isključiti ni upotrebu agrokemikalija kao izvor onečišćenja arsenskim spojevima.

Područje Dugopolja je u II. zoni sanitarne zaštite izvorišta Jadra. Zbog zakonski odredbi koje onemogućuju bilo kakve opasne radnje koje bi mogle povećati koncentracije arsena trenutno stanje se ne bi trebalo niti smjelo pogoršavati.



Slika 13. Preklopljena karta koncentracija arsena s topografskom kartom Dugopolja

9. ZAKLJUČAK

U ovom diplomskome radu prikazana je i opisana variografska analiza koncentracije arsena u tlu na 53 lokacije na području općine Dugopolje. Uz navedeno, opisane su metode koje nam koriste u analizi ranjivosti krških vodonosnika, a to su: SINTACS, PI, EPIK i COP. Metode su vrlo korisne kod analiza stanja podzemnih voda te kao alati za zaštitu podzemnih voda. Na temelju tih metoda kartografski se odredi područje koje je ranjivije na antropogene utjecaje.

Rezultati variografske analize omogućili su uvid u prostornu raspodjelu arsena u tlu na području općine Dugopolje. Kriging metodom izrađena je konturna karta prostorne raspodjele arsena u tlu na promatranome području. Karta je izrađena na osnovu teorijskog variograma Power + Nugget koji se najbolje uklapao u eksperimentalni variogram. Preklapanjem karte izolinija i topografske karte (Slika 13.) vidljivo je da su povećane koncentracije arsena na sjevernom i istočnom djelu Dugopolja koji je predmet promatranog područja. Trenutno nije moguće odrediti izvor onečišćenja arsenom na sjevernom i istočnom dijelu promatranog područja.

Na svim lokacijama, koncentracije arsena u tlu niže su od maksimalnih dopuštenih koncentracija propisanih Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja štetnim tvarima (NN 34/91). Dostupna literatura navodi kako je arsen na tom području dominantno prirodnog porijekla, iako ne treba isključiti upotrebu agrokemikalija kao izvora lokalnog onečišćenja arsenom.

10. POPIS LITERATURE

- [1] Sažetak studije utjecaja na okoliš vjetroelektrane opor 1. Ekonerg d.o.o. Travanj, 2010. 1http://puo.mzopu.hr/UserDocsImages/Sazetak_17_08_2010_1.pdf (15.7.2018.)
- [2] Lačen T. Uloga tla i sedimenata u zaštiti krških podzemnih voda. Diplomski rad. Varaždin: Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet. 2012.
- [3] <https://bib.irb.hr/datoteka/77269.Stanic.pdf>
- [4] http://tlo-i-biljka.eu/gnojidba/Zanimljivosti/Zanimljivosti_05-2017.pdf (15.7.2018.)
- [5] Damjanović M. Arsen u vodama istočne Hrvatske . Završni rad. Osijek: Sveučilište Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju. 2015.
<https://repozitorij.unios.hr/islandora/object/kemos:47/preview> (20.7.2018.)
- [6] Županijska razvojna strategija (ŽRS). Splitsko-dalmatinska. Dostupno na:
<https://www.dalmacija.hr/Portals/0/docs/Tajnistvo/%C5%BErs%20sd%C5%BE.pdf> .
2011. (20.7.2018.)
- [7] Vugrinec, V., 2017., Variografska analiza prostorne raspodjele olova u Dugopolju, diplomski rad, Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu
- [8] http://www.aik-invest.hr/wp-content/uploads/2013/07/ZONA_PODI_R34-1024x668.jpg (20.7.2018.)
- [9] <http://marjan.fesb.hr/~sikora/images/03reljefna.jpg> (23.7.2018.)
- [10] mzoip.hr/doc/elaborat_zastite_okolisa_515.pdf
- [11] Dogančić, D. (2017): Modeliranje specifične ranjivosti podzemnih voda u uvjetima krša na području Dugopolja. Doktorska disertacija, Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 21. srpnja 2017

[12] Zahtjev za ocjenu o potrebi procjene utjecaja zahvata na okoliš „Zamjena dijela opreme u postojećem pogonu za preradu ribe tvrtke AncoraCommerce d.o.o.“ Zeleni servis d.o.o. Ožujak, 2016 (23.7.2018.)

[13] <https://image3.slideserve.com/5639084/sustav-kr-kog-vodonosnika-n.jpg>
(30.7.2018.)

[14] Loborec, Jelena; Kapelj, Sanja; Dogančić, Dragana; PtičekSiročić, Anita;
Assessment of groundwater vulnerability in Croatian karstic aquifer in Jadro and
Žrnovnica springs catchment area // Hydrogeological and Environmental Investigation
in Karst System / Andrei, Bartolome; Carrasco, Francisco; Duran, Juan Jose; Jimenez,
Pablo; LaMoreaux, James W. (ur.). Madrid: Springer Verlag, 2014, str. 397-407

[15] Husnjak S., Bogunović M., Opasnost od erozije tla na poljoprivrednom zemljištu u
agregacijama Hrvatske. Agronomski fakultet, Zagreb

[16] Andričević R., Gotovac H., Ljubekov I. 2006., Geostatistika, Sveučilište u Splitu,
Građevinsko-arhitektonski fakultet

[17] Mikulčić I. Osnovne geostatistike i njena primjena. Završni rad. Varaždin.
Sveučilište sjever, Odjel za graditeljstvo. 2016.

[18] Malvić, T., 2008., Primjena geostatistike u analizi geoloških podataka, udžbenici
Sveučilišta u Zagrebu

[19] Žerjavić, V., 2011., Geostatističko modeliranje razine podzemne vode, diplomski
rad, Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu

[20] Malvić, T., Gaćeša, S., 2006., Geostatistika u opisivanju ležišta ugljikovodika, INA
– industrija nafte

[21] Interna skripta „Geostatistika“, iz kolegija „Analiza prostornih podataka“ prof.
dr.sc. Damir Medak (Geodetski fakultet, Sveučilište u Zagrebu)

[22] Pedologija. Skripta. Dostupno na:

<https://www.scribd.com/doc/25065459/PEDOLOGIJAskripta> (1.8.2018.)

11. POPIS SLIKA

- Slika 1. Geografski položaj Splitsko-dalmatinske županije i općine Dugopolje
- Slika 2. Tlocrt svih poduzetničkih zona u Dugopolju
- Slika 3. Reljefna karta Splitsko-dalmatinske županije
- Slika 4. Geološka karta istraživanog područja s ucrtanom lokacijom zahvata
- Slika 5. Hidrogeološka karta istraživanog područja ucrtanom lokacijom zahvata
- Slika 6. Rasprostranjenost pojedinih tipova tala u Splitsko – dalmatinskoj županiji
- Slika 7. Prikaz krškog vodonosnika
- Slika 8. Karta ranjivosti dobivene primjenom navedenih metoda
- Slika 9. Prikaz variograma i njegovih komponenata
- Slika 10. Karta promatranog područja s ucrtanim lokacijama uzrokovanje
- Slika 11. Eksperimentalni variogram istraživanog područja („Power metoda“)
- Slika 12. Karta izolinija arsena u tlu na istraživanom području
- Slika 13. Preklopljena karta koncentracija arsena s topografskom kartom Dugopolja

12. POPIS TABLICA

Tablica 1. Vrijednosti koncentracije arsena u uzorcima tla uzetih na području Dugopolja te geodetske koordinate lokacije uzrokovanja

Tablica 2. Rezultati krosvalidacije za različite metode interpolacije

Tablica 3. Rezultati Krosvalidacije za različite teorijske variograme

13. POPIS I OBJAŠNJENJE KRATICA

univ. = sveučilišna

bacc. = baccalaurea

ing.= inženjerka

geoling. = geoinženjerstva

Doc. = Docent

dr.= doktor

sc. = znanosti

prof. = profesor

MDK = maksimalno dopuštena koncentracija

km = kilometar

km² = kilometara na kvadrat

Mn = mangan

Fe = željezo

dr = drugo

AsH₃ = arsin

nm = nanometar

μg/L-1 = mikrograma po litri na minus 1

As = arsen

As(V) = arsenova retencija

As(III) = arsenova oksidacija

RH = Republika Hrvatska

+ = plus

- = minus

°C = Celzijev stupanj

% = posto

ha = hektar

d.o.o. = društvo sa ograničenom odgovornošću

HE = hidroelektrana

kV = kilovolt

m = metara

m n.m. = metara nadomorske visine

cm = centimetar

π = pi

grč. = grčki

C_0 = odstupanje

C = prag

a = doseg

h = udaljenost engl. = engleski

n – ukupni broj procijenjenih ili mjerenih vrijednosti

σ^2 = sigma na kvadrat

mg/kg = miligrama po kilogramu